

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-215542

(43)Date of publication of application : 27.08.1996

(51)Int.Cl.

B01D 53/86

B01D 53/94

B01J 29/04

(21)Application number : 07-174844

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 11.07.1995

(72)Inventor : MAEDA KOJI

MIURA HIROSHI

AOYAMA HIDEKAZU

KASAHARA SENJI

SEKIZAWA KAZUHIKO

(30)Priority

Priority number : 06308778

Priority date : 13.12.1994

Priority country : JP

## (54) METHOD FOR REMOVING NITROGEN OXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently clean an exhaust gas, especially an oxygen-excess exhaust gas, discharged from the internal combustion engine of an automobile, etc., at a high temp. in the presence of steam without using a reducing agent such as ammonia by using a highly durable exhaust gas cleaning catalyst.

CONSTITUTION: A catalyst is brought into contact with an oxygen-excess exhaust gas contg. NOX and hydrocarbons to remove the NOX. A catalyst prepared by incorporating copper and  $\geq 1$  kind of chloride selected from copper chloride, magnesium chloride, nickel chloride, calcium chloride, yttrium chloride and chromium chloride into the zeolite treated with a soluble phosphorus compd., contg. copper and with the  $\text{SiO}_2$ -to- $\text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratio controlled to  $\geq 15$  is used as the catalyst.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-215542

(43)公開日 平成8年(1996)8月27日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/86	Z A B		B 0 1 D 53/36	Z A B
53/94			B 0 1 J 29/04	A
B 0 1 J 29/04			B 0 1 D 53/36	1 0 2 A
				1 0 2 B
				1 0 2 H
審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)				

(21)出願番号 特願平7-174844

(22)出願日 平成7年(1995)7月11日

(31)優先権主張番号 特願平6-308778

(32)優先日 平6(1994)12月13日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72)発明者 前田 貢司

山口県新南陽市政所四丁目6番1-204号

(72)発明者 三浦 比呂志

山口県新南陽市宮の前二丁目6番10号

(72)発明者 青山 英和

山口県徳山市大字徳山4593-5

(72)発明者 笠原 泉司

山口県新南陽市富田二丁目8番31号

(72)発明者 関沢 和彦

山口県新南陽市河内町1番7-7号

(54)【発明の名称】 窒素酸化物の除去方法

(57)【要約】

【目的】 アンモニア等の特定な還元剤を使用することなく、自動車等の内燃機関から排出される、特に酸素過剰の排ガスを、効率よく、かつ、水蒸気が存在する高温での耐久性に優れた排ガス浄化用触媒を用いて浄化する。

【構成】 窒素酸化物及び炭化水素を含有する酸素過剰の排ガ스에触媒を接触させて窒素酸化物を除去する方法において、触媒として可溶性リン化合物で処理され、銅を含有するS i O<sub>2</sub>/A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が1.5以上のゼオライトに、塩化銅、塩化マグネシウム、塩化ニッケル、塩化カルシウム、塩化イットリウム及び塩化クロムから選ばれる1種以上の塩化物を含有させた触媒を使用する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 窒素酸化物および炭化水素を含有する酸素過剰の排ガスに触媒を接触させて窒素酸化物を除去する方法において、触媒として、可溶性リン化合物で処理された  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比が少なくとも 15 以上のゼオライトに、銅と、塩化銅、塩化マグネシウム、塩化ニッケル、塩化カルシウム、塩化イットリウムおよび塩化クロムから選ばれた 1 種以上の塩化物とを含有させた触媒を使用することを特徴とする窒素酸化物の除去方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ボイラー、自動車エンジン等から排出される窒素酸化物を含有する酸素過剰の排ガスを触媒を用いて処理する方法に関し、更に詳細には、耐久性の非常に優れた触媒を用いて、窒素酸化物を除去する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ボイラー、自動車エンジン等から排出される排ガス中の窒素酸化物を除去する方法として、触媒の存在下でアンモニアを用いる選択的接触還元法、また、排ガスを触媒に通し、未燃焼の一酸化炭素および炭化水素により還元する非選択的接触還元法等が実用化されている。

【0003】 近年、酸素過剰下の排気ガス中の窒素酸化物を除去する触媒として、例えば、特開昭 60-125250 号公報には、還元剤非共存下で窒素酸化物を直接接触分解できる銅イオン交換したゼオライトが提案されている。

【0004】 また、ディーゼルエンジン、低燃費化を目的とした希薄燃焼エンジンの排ガス浄化用に、酸素過剰下でも、未燃焼の一酸化炭素、炭化水素等の還元成分により窒素酸化物を選択的に還元できる触媒として、卑金属をゼオライト等に含有させた触媒が提案されている（例えば、特開昭 63-100919 号公報）。

【0005】 また、酸素過剰下での窒素酸化物の還元触媒として例えば、特開平 5-317725 号公報、ヨーロッパ特許第 585025 号には Cu および P を含むゼオライトが、特開平 6-226105 号公報、特開平 6-226106 号公報には Cu および P および Co、Ni 等を含むゼオライトが提案されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来の技術で示した上記触媒は、特に高温での耐久性に問題があり、実用化されるに至っていない。

【0007】 そこで、本発明の目的は、アンモニア等の特定な還元剤を使用することなく、自動車等の内燃機関から排出される、特に酸素過剰の排ガスを、効率よく浄化し、且つ、水蒸気が存在する高温での耐久性に優れた排ガス浄化用触媒を用いて排ガスを浄化する方法を提供

するものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記課題について鋭意検討した結果、可溶性リン化合物で処理されたゼオライトに、銅と、塩化銅、塩化マグネシウム、塩化ニッケル、塩化カルシウム、塩化イットリウムおよび塩化クロムから選ばれた 1 種以上の塩化物とを含有させた触媒を用いることにより、高温で使用された後も効率よく排ガス浄化できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】 すなわち本発明は、窒素酸化物および炭化水素を含有する酸素過剰の排ガスに触媒を接触させて窒素酸化物を除去する方法において、触媒として、可溶性リン化合物で処理された  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比が少なくとも 15 以上のゼオライトに、銅と塩化銅、塩化マグネシウム、塩化ニッケル、塩化カルシウム、塩化イットリウムおよび塩化クロムから選ばれた 1 種以上の塩化物とを含有させた触媒を使用することを特徴とする窒素酸化物の除去方法を提供するものである。

【0010】 本発明の方法において使用される、可溶性リン化合物で処理されたゼオライトに、銅と塩化銅、塩化マグネシウム、塩化ニッケル、塩化カルシウム、塩化イットリウムおよび塩化クロムから選ばれた 1 種以上の塩化物とを含有させた触媒が、耐久性に関して特異的に高い効果を示す理由については明らかではないが、この効果は、ゼオライトへの可溶性リン化合物処理、銅の導入および塩化銅、塩化マグネシウム、塩化ニッケル、塩化カルシウム、塩化イットリウムおよび塩化クロムから選ばれた 1 種以上の塩化物の導入により、ゼオライトに導入される Cu、P、塩化物（塩化銅、塩化マグネシウム、塩化ニッケル、塩化カルシウム、塩化イットリウムおよび塩化クロムから選ばれる 1 種以上の塩化物）成分個々の効果、または各成分の組合せによる効果とは異なり、Cu+P+塩化物（塩化銅、塩化マグネシウム、塩化ニッケル、塩化カルシウム、塩化イットリウムおよび塩化クロムから選ばれる 1 種以上の塩化物）の 3 成分の相乗効果による特異的な効果だと考えられる。

【0011】 以下、本発明をより詳細に説明する。

【0012】 本発明で用いられる触媒は、可溶性リン化合物で処理された  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比が少なくとも 15 以上のゼオライトに、銅と、塩化銅、塩化マグネシウム、塩化ニッケル、塩化カルシウム、塩化イットリウムおよび塩化クロムから選ばれた 1 種以上の塩化物とを含有させた触媒である。

【0013】 本発明において用いられるゼオライトの  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比は、15 以上である。また、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比はその上限が限定されるものではないが、十分な耐久性が得られる点で 15~200 が好ましい。

【0014】 また、ゼオライトの種類は特に限定されな

10

20

30

40

50

いが、例えば、モルデナイト、フェリエライト、ゼオライトβ、ZSM-5、ZSM-8、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-20、ZSM-35等のゼオライトが使用できる。その中でもZSM-5が好適に用いられる。またこれらのゼオライトの製造方法は限定されるものではない。またゼオライトY、ゼオライトL等のゼオライトを脱アルミニウムしたものであってもよい。

【0015】ゼオライトは、合成品あるいはそのか焼品等が用いられるが、ゼオライト中のNa等のイオンをアンモニウム塩あるいは鉍酸等で処理し、H型あるいはアンモニウム型として用いることもできる。更には、K、Cs、Ba等でイオン交換して用いることもできる。

【0016】本発明における可溶性リン化合物とは、水または有機溶媒に可溶なリン化合物のことを指す。また、可溶性リン化合物によるゼオライトの処理とは、可溶性リン化合物を溶解させた水溶液または有機溶媒とゼオライトとを接触させることにより、ゼオライトに可溶性リン化合物を導入することを指す。

【0017】可溶性リン化合物によるゼオライトの処理方法は、可溶性リン化合物を溶解させた水溶液または有機溶媒とゼオライトとを接触させる方法であれば、特に限定はされないが、水溶液、有機溶媒を使用した通常の場合浸担持法、蒸発乾固法により導入することができる。

【0018】可溶性リン化合物の導入に使用できる可溶性リン化合物の種類は特に限定されないが、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸水素二カリウム等の可溶性のリン酸塩およびオルトリン酸、ピロリン酸、メタリン酸などのリン酸が好適に用いられる。また、可溶性リン酸塩やリン酸の代わりに亜リン酸トリメチルなどの亜リン酸エステルを用いてもよい。また可溶性リン化合物の導入量は特に限定されないが、ゼオライト中のAl原子のモル数に対するP原子のモル数で0.001~10倍が好ましく、さらには0.01~1.0倍がより好ましい。可溶性リン化合物で処理されたゼオライトは、そのまま用いてもよいが、安定化するためには200℃~900℃、好ましくは300~800℃で熱処理を行なうのが望ましい。熱処理の雰囲気は特に限定されないが、真空、空気、水蒸気等の雰囲気が挙げられる。

【0019】本発明で使用される触媒の調製順序に関して、可溶性リン化合物で処理されたゼオライトへのCuおよび塩化物（塩化銅、塩化マグネシウム、塩化ニッケル、塩化カルシウム、塩化イットリウムおよび塩化クロムから選ばれる1種以上の塩化物）の導入順序は任意の順序でよい。

【0020】可溶性リン化合物で処理されたゼオライトには、活性金属種としてCuが導入される。Cuの導入方法は特に限定されず、含浸担持法、蒸発乾固法、イオン交換法等の手法を用いることができる。Cuはゼオライトのイオン交換サイトにCuイオンとして存在する場

合に、高温でより高耐久性となる為に、イオン交換法でCuを導入することが好ましい。

【0021】イオン交換は、可溶性リン化合物で処理されたゼオライトをCuの塩を含む水溶液中に混合し、攪拌、洗浄して行われる。Cuの塩としては塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩等の塩が好適に用いられる。また、Cuのアンミン錯塩等も好適に用い得る。イオン交換の際のCuの添加量、濃度、交換温度、時間等は特に限定されず、一般的に行われている方法でよい。

【0022】Cuの添加量は、十分な活性、耐久性を持たせる為に、ゼオライト中のAl原子のモル数に対し、0.25~20倍が好ましい。また、イオン交換のスラリー濃度は、通常行われる5~50%が好ましい。また、イオン交換温度、時間は、十分な活性、耐久性を持たせる為に、室温~100℃の温度、5分~3日の時間であることが好ましい。また、必要に応じて、イオン交換操作を繰り返し行うこともできる。

【0023】本発明の方法で使用される触媒には、塩化銅、塩化マグネシウム、塩化ニッケル、塩化カルシウム、塩化イットリウムおよび塩化クロムから選ばれた1種以上の塩化物が含有される。これら塩化物を含有させる方法は特に限定されないが、これらは水溶性であるため含浸担持法、蒸発乾固法、物理混合法等の方法が好適に用いられる。またこれら塩化物の添加量は特に限定されないが、触媒中のゼオライトに対する金属原子の量で0.1~10重量%が好ましく、さらには1.0~7.0重量%がより好ましい。

【0024】本発明で用いられる排ガス浄化用触媒は、粘土鉱物等のバインダーと混合し成形して使用することもできる。また、触媒の調製過程で成型を行い、その後に残りの工程を行ってもよい。ゼオライトを成形する際に用いられるバインダーとしては、カオリン、アタパルガイ、モンモリロナイト、ベントナイト、アロフェン、セピオライト等の粘土鉱物である。あるいは、バインダーを用いずに成形体を直接合成したバインダレスゼオライト成形体であってもよい。また、コーゼライト製あるいは金属製のハニカム状基材に本発明で用いられる排ガス浄化用触媒をウォッシュコートして用いることもできる。

【0025】この様にして調製された排ガス浄化用触媒は、窒素酸化物および炭化水素を含む酸素過剰の排ガスと接触させ、窒素酸化物除去を行う。本発明で用いられる排ガスは、窒素酸化物および炭化水素を含み酸素過剰であることが必須であるが、一酸化炭素、水素等が含まれている場合にも有効である。酸素過剰の排ガスとは、排ガス中に含まれる一酸化炭素、炭化水素、水素を完全に酸化するのに必要な酸素量よりも過剰な酸素が含まれていることを示す。例えば、自動車等の内燃機関から排出される排ガスの場合には、空燃比が大きい状態（リーン領域）である。

【0026】窒素酸化物を除去する際の空間速度、温度等は特に限定されないが、空間速度100~50000 hr<sup>-1</sup>、温度200~800℃であることが好ましい。

#### 【0027】

【実施例】以下、実施例において本発明を更に詳細に説明する。しかし、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0028】実施例1

アンモニウム型-ZSM-5ゼオライト（含有するSiとAlの組成は酸化物のモル比で表してSiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=41:1）10gを0.3wt%のリン酸水素二アンモニウム水溶液70ccに浸漬した後、乾燥した。次いで、空気流通下で550℃、5時間焼成してリン処理ゼオライトを得た。

【0029】このリン化合物処理ゼオライトを、0.1mol/lの酢酸銅水溶液41ccに添加し、アンモニア水によりpH=10.5に調整し、室温で20時間攪拌した後、洗浄し、Cuイオン交換操作を行った。この操作を2回繰返した後、乾燥してCu-リン処理ゼオライトを得た。この組成は、無水ベースにおける酸化物のモル比で表して次の組成を有していた。

【0030】1.01CuO, 0.11P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 41SiO<sub>2</sub>

このCu-リン処理ゼオライトと0.70gのCuCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>Oを乳鉢上で混合し、触媒1を得た。

【0031】触媒1のX線回折測定の結果、ゼオライト以外に塩化銅のピークが確認された。

#### 【0032】実施例2

0.70gのCuCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>Oの代りに0.84gのMgCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oを使用したこと以外は実施例1と同様に行ない、触媒2を得た。

#### 【0033】実施例3

実施例1と同様な方法で得られたCu-リン化合物処理ゼオライトを0.042mol/lの塩化ニッケル水溶液50ccに添加、攪拌した後、蒸発乾固して触媒3を得た。

#### 【0034】実施例4

0.70gのCuCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>Oの代りに0.30gのCaCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>Oを使用したこと以外は実施例1と同様に行ない、触媒4を得た。

#### 【0035】実施例5

0.70gのCuCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>Oの代りに0.64gのYCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oを使用したこと以外は実施例1と同様に行ない、触媒5を得た。

#### 【0036】実施例6

0.70gのCuCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>Oの代りに0.56gのCrCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oを使用したこと以外は実施例1と同様に行ない、触媒6を得た。

#### 【0037】実施例7

実施例1~6で得られた触媒1~6を用いて耐久性評価を行った。

【0038】各触媒をプレス成形した後粉碎して12~20メッシュに整粒した。その2ccを常圧固定床流通式反応管に充填し、リーンバーンエンジンの排ガスを模擬したガス（表1）を流して700℃20時間耐久処理した。その後、550℃で30分の前処理を行なった後、各温度での定常浄化活性を空間速度120,000/hで測定した。定常浄化活性は、各温度で1時間保持した後の転化率とした。得られた結果を表2に示す。

#### 【0039】

##### 【表1】

ガス組成

CO	0.12vol%
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.08vol%
NO	0.12vol%
O <sub>2</sub>	4vol%
CO <sub>2</sub>	12vol%
H <sub>2</sub> O	10vol%
N <sub>2</sub>	バランス

#### 【0040】

##### 【表2】

各温度でのNO転化率(%) (耐久処理後)

	300℃	400℃	500℃
触媒1	1	18	28
触媒2	2	16	26
触媒3	1	16	27
触媒4	1	21	28
触媒5	2	21	26
触媒6	1	20	28

#### 【0041】比較例1

実施例1において、リン化合物処理および塩化銅を混合しなかったこと以外は実施例1と同様にして、Cu型ゼオライト（比較触媒1）を得た。

【0042】比較触媒1のX線回折測定の結果、ゼオライト以外のピークは確認されなかった。また、化学分析の結果、比較触媒1の組成は無水ベースにおける酸化物のモル比で表して次の組成を有していた。

【0043】1.05CuO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 41SiO<sub>2</sub>

#### 比較例2

実施例1において、塩化銅を混合しなかったこと以外は

実施例1と同様にして、Cu-リン処理ゼオライト（比較触媒2）を得た。

【0044】比較触媒2のX線回折測定の結果、ゼオライト以外のピークは確認されなかった。また、化学分析の結果、比較触媒2の組成は無水ベースにおける酸化物のモル比で表して次の組成を有していた。

【0045】1. 01CuO, 0. 14P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 41SiO<sub>2</sub>

#### 比較例3

実施例1において、リン処理を行わなかったこと以外は実施例1と同様にして、塩化銅-Cu-ゼオライト（比較触媒3）を得た。

【0046】比較触媒3のX線回折測定の結果、ゼオライト以外に塩化銅のピークが確認された。また、化学分析の結果、比較触媒3の組成は無水ベースにおける酸化物のモル比で表して次の組成を有していた。

【0047】2. 10CuO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 41SiO<sub>2</sub>

#### 比較例4

実施例1と同様な方法で得られたCu-リン化合物処理ゼオライトを0. 042mol/lの酢酸ニッケル水溶液50ccに添加、攪拌した後、蒸発乾固してNi(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>-Cu-リン化合物処理ゼオライト（比較触媒4）を得た。また、化学分析の結果、比較触媒4の組成は無水ベースにおける酸化物のモル比で表して次の組成を有していた。

【0048】1. 07CuO, 0. 60NiO, 0. 11P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 41SiO<sub>2</sub>

#### 比較例5

Na型-ZSM-5ゼオライト（含有するSiとAlの組成は酸化物のモル比で表してSiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=41:1）10gに0. 2wt%のリン酸水素二アンモニウム水溶液70ccを含浸させた後、150℃、20時間乾燥した。次いで、0. 1mol/lの酢酸銅水溶液70ccに添加し、室温で12時間乾燥してCuイオン交換を行なった後、洗浄して得られたサンプルを120

℃、20時間乾燥してCu-リン化合物処理ゼオライトを得た。このCu-リン化合物処理ゼオライトに0. 028mol/lの酢酸ニッケル水溶液25ccに含浸させた後、150℃、20時間乾燥させた。その後、500℃、2時間焼成してNi(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>-Cu-リン化合物処理ゼオライト（比較触媒5）を得た。

【0049】比較触媒5のX線回折測定の結果、ゼオライト以外のピークは観察されなかった。また、化学分析の結果、比較触媒5の組成は無水ベースにおける酸化物のモル比で次の組成を有していた。

【0050】1. 53CuO, 0. 20NiO, 0. 15P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 41SiO<sub>2</sub>

#### 比較例6

比較例1～5で得られた比較触媒1～5を用いて、実施例7と同様にして触媒耐久性評価を行った。得られた結果を表3に示す。

【0051】

【表3】

各温度でのNO転化率(%) (耐久処理後)

	300℃	400℃	500℃
比較触媒1	1	10	23
比較触媒2	1	11	24
比較触媒3	1	11	20
比較触媒4	1	11	24
比較触媒5	1	13	25

【0052】

【発明の効果】表2および表3より明らかなように、本発明の方法によれば、触媒が高温で使用された後にも、効率よく窒素酸化物を除去することができる。